(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

UO‘K: 665.644.44 10.70769/3030-3214.SRT.3.1.2025.34

DEGIDROTSIKLIZATSIYA KATALIZATORLARINING BIFUNKSIONALLIK XUSUSIYATLARI



Toshqobilov Javoxir Shaymardon o‘g‘li
Mustaqil izlanuvchi, yetakchi mutaxassissi "O‘zbekiston GTL" MChJ, Qarshi, O‘zbekiston
E-mail: javohirbek0818@gmail.com

Annotatsiya. *Siklizatsiya mahsulotlari 5 yoki 6 a'zoli halqali birikmalar bo‘lishi mumkin. Ushbu uglevodorodlarning hosil bo‘lishiga olib keladigan reaktsiyalar C_5va C_6-siklizatsiya reaktsiyalarini ifodalaydi. Parafinlarni degidrirlash uchun platina katalizatorlari rivojlangan sirtga ega issiqlikka bardoshli oksid tashuvchi kiritilgan yuqori darajada dispers ko‘p komponentli tizim hisoblanadi. Platina va promotorlarning konsentratsiyasi odatda 1% mass. dan oshmaydi. Eng keng tarqalgan tashuvchisi γ-alyuminiy oksididir. Ilgari shunga o‘xshash platina katalizatorlari past bosimli riforming jarayonida keng qo‘llanilgan.*
Bimetall alyuminiy-platina degidrirlash katalizatorlarining yuqori samaradorligini hatto katalizatorning og‘irligi bo‘yicha 10% dan ortiq koks bilan ham saqlanishini tushuntirishga imkon beradi. Sintetik nafta asosida aromatik uglevodorodlar sintezida katalitik tizimlar Cr_2O_7 katalizatori va AlNiMo+bentonit katalizatori bilan qo‘llanilganda na‘munalarning aromatik uglevodorodlarga birinchi bochqichdayoq o‘tishi isbotlandi. Ushbu katalizatorlardan birgalikda foydalani n-geksan, n-geptan, n-oktan massa ulushi yuqori bo‘lgan nafta uglevodorodlar aralashmasidan monoaromatik uglevodorodlarni yuqori unum bilan hosil bo‘lishi hamda ushbu sintez uchun yuqori selektivlikni namoyon etdi.
Kalit so‘zlar: *siklizatsiya reaktsiyasi, bifunksional katalizatorlar, parafinlarni degidrotsiklizatsiyasi, n-geksan, karbonlanish, sintetik nafta.*

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ

Тошкобилов Джавахир Шаймардон угли
Независимый соискатель, ведущий специалист ООО «Uzbekistan GTL», Карши, Узбекистан

Аннотация. *Продукты циклизации могут представлять собой 5- или 6-членные кольцевые соединения. Реакции, приводящие к образованию этих углеводородов, представляют собой реакции C_5 и C_6 -циклизации. Платиновые катализаторы дегидрирования парафинов представляют собой высокодисперсные многокомпонентные системы, включающие термостойкий оксидный носитель с развитой поверхностью. Концентрация платины и промоторов обычно составляет 1% по массе. не превышает Наиболее распространенным носителем является γ-оксид алюминия. Ранее подобные платиновые катализаторы широко применялись в риформинге низкого давления.*
Можно объяснить, что высокая эффективность биметаллических алюминиево-платиновых катализаторов дегидрирования сохраняется даже при содержании кокса более 10 % от массы катализатора. При синтезе ароматических углеводородов на основе синтетической нафты доказано, что при использовании каталитических систем с катализатором Cr_2O_7 и катализа -

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

тором AlNiMo+бентонит на первой стадии происходит превращение образцов в ароматические углеводороды. Совместное использование этих катализаторов показало высокий выход моноароматических углеводородов из смеси нафтовых углеводородов с высокой массовой долей н-гексана, н-гептана и н-октана, а также высокую селективность этого синтеза.

Ключевые слова: *реакция циклизации, бифункциональные катализаторы, дегидроциклизация парафинов, н-гексан, карбонизация, синтетическая нафта.*

BIFUNCTIONAL PROPERTIES OF DEHYDROCYCLIZATION CATALYSTS

Toshkobilov Javokhir Shaymardon ugli
Independent researcher, leading specialist LLC "Uzbekistan GTL", Karshi, Uzbekistan

Abstract. *Cyclization products can be 5- or 6-membered ring compounds. The reactions leading to the formation of these hydrocarbons represent $C_5$and C_6-cyclization reactions. Platinum catalysts for the dehydrogenation of paraffins are highly dispersed multicomponent systems embedded in a heat-resistant oxide support with a developed surface. The concentration of platinum and promoters usually does not exceed 1% wt. The most common support is γ-alumina. Previously, similar platinum catalysts were widely used in the low-pressure reforming process.*

This allows us to explain the high efficiency of bimetallic aluminum-platinum dehydrogenation catalysts, which is maintained even with coke content of more than 10% by weight of the catalyst. In the synthesis of aromatic hydrocarbons based on synthetic naphtha, it was proven that the samples converted to aromatic hydrocarbons in the first pass when using the catalytic systems Cr_2O_7 catalyst and AlNiMo+bentonite catalyst. The combined use of these catalysts resulted in the formation of monoaromatic hydrocarbons from a mixture of naphtha hydrocarbons with a high mass fraction of n-hexane, n-heptane, and n-octane in high yield and demonstrated high selectivity for this synthesis.

Keywords: *cyclization reaction, bifunctional catalysts, dehydrocyclization of paraffins, n-hexane, carbonation, synthetic naphtha.*

Kirish. Katalitik riforming sanoat jarayoni keng koʻlamda yoʻlga qoʻyilib, tarmoqlanmagan uglevodorodlarni qimmatroq mahsulotlarga, birinchi navbatda, aromatik C_6 va tsiklik C_5 uglevodorodlariga aylantirish imkonini beradi.

Uglevodorodlarning metall katalizatorlar asosida sikllanishi haqida ma'lumotlar, odatda, oksidli va bifunksional katalizatorlarda tsiklik uglevodorodlarning hosil boʻlish tamoyillari muhokama qilinganda qoʻllaniladi. Ma'lumki, siklizatsiya jarayonida C_5 va C_6 halqali birikmalar hosil boʻlishi mumkin. Ochiq zanjirli uglevodorodlarning siklizatsiyasi halqaning yopilishi va ikkita vodorod atomining ajralishi bilan kuzatiladi [1].

Uglevodorodlarning metall katalizatorlar ishtirokida siklizatsiyasi jarayonida metallning turi va tizimdagi stexiometrik komponentlarning mavjudligi muhim rol oʻynaydi. C_6 siklizatsiya reaksiyasida katalizatorning faolligi uning degidrirlash xususiyatlariga bogʻliq. C_5 siklizatsiyasining yuzaga kelish ehtimoli esa metall yuzasida atomlarning oʻziga xos joylashuvi bilan belgilanadi. Besh a'zoli halqalarning yopilishi faqat platina, palladiy, iridiy va rodiy kabi metallar ishtirokida kuzatiladi.

Tizimda vodorod va uglerodning mavjudligi siklizatsiya reaksiyalariga sezilarli ta'sir koʻrsatadi, chunki metall uglerod bilan kontaktda boʻlganda, vodorod tashilish reaktsiyalarida faol markazlar boʻlib xizmat qiluvchi sirt komplekslari hosil boʻladi. Ushbu tizimlar ishtirokida degidrirlash, parafinlarning degidrotsiklizatsiyasi va siklizatsiya reaktsiyalari amalga oshiriladi.

Adabiyotlar tahlili va metodlar. Parafinlarni degidrirlash uchun platina katalizatorlari rivojlangan sirtga ega issiqlikka bardoshli oksid tashuvchi kiritilgan yuqori darajada dispers koʻp komponentli tizim hisoblanadi. Platina va promotorlarning konsentratsiyasi odatda 1% mass. dan oshmaydi. Eng keng tarqalgan tashuvchisi γ-alyuminiy oksididir [1-3]. Ilgari shunga oʻxshash platina katalizatorlari past bosimli riforming jarayonida keng qoʻllanilgan.

Taxminan 600°C haroratda suv bugʻi ishtirokida degidrirlash jarayoni amalga oshiril-

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

ganda, tashuvchi sifatida magniy [PO] yoki rux bo‘lgan alyuminiy oksidi asosidagi juda barqaror shpinellar qo‘llaniladi [2-4].

Kislotalikni so‘ndirish uchun katalizatorga gidroksidi yoki gidroksidi tuproqli metallar kiritiladi va shuningdek, galogen (xlor) chiqariladi. Davriy jadvalning I - VI guruhlarining kichik guruhlari elementlarini qo‘shish birinchi navbatda platinani modifikatsiyalashga qaratilgan.

Tsiklizatsiyaning bifunksional katalizatorlari kislotali va degidrirlash funktsiyasi uning samaradorligi bilan xarakterlanadi. Pt tarkibli tizimlar eng yaxshi degidrosiklizatsiya katalizatorlari hisoblanadi. Tsiklizatsiya katalizatorining muhim parametri Pt zarrachalarining o‘lchami bo‘lib, u ko‘p jihatdan yon reaksiyalarning paydo bo‘lishini belgilaydi (asosan alkanlarning gidrogenolizi). Gidrogenoliz ulushini kamaytirish uchun kamroq faol metallga ega bo‘lgan platina qotishmasi ishlatiladi. Faol metalning dispersiyasi yuqori bo‘lgan katalizatorning afzalligi uning faolligining oshishi va faol markazlarning ishdan chiqishi darajasining pasayishi hisoblanadi.

0,6% Pt/Al_2O_3 katalizatori ishtirokida n-geksanning konversiyasi kontakt vaqtining ta’sirini o‘rganilgan. N-geksan konversiya qilish jarayoni 400-500°C haroratda va 0,3-2 MPa bosimda amalga oshirildi. Reaksiya mahsulotlarining tarkibi xom ashyoning massaviy uzatish tezligini 10 dan 150 $soat^{-1}$ gacha o‘zgartirish orqali olib borilgan [4].

Olimlar ilmiy izlanishlarida KL, KY, NaY, K-Al_2O_3, SiO_2 asosidagi Pt tarkibli namunalar ([Pt]=1%) n-geksanning o‘zgarishi o‘rganilgan. Vodorod bilan qaytarilgan barcha namunalarni shaffof elektron mikroskopida tekshirish metall zarrachalarining o‘lchamlari 10-20 Å oralig‘ida ekanligini ko‘rsatdi. KL, KY va NaY zeolitlaridan iborat kislotali bo‘lmagan tashuvchilarda 10 Å o‘lchamdagi platina zarralari bir tekis taqsimlangan. Ushbu katalizatorlarda n-geksanning konversiyasi C_6 siklizatsiya bosqichi orqali benzol hosil bo‘lishiga olib keldi. C_1-C_5 alkanlari bo‘ladigan gidrokreking reaksiyasi ham boradi. Turli platina katalizatorlarida olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

Faollik – katalizatorning grammiga nisbatan nisbiy faollik (boshlang‘ich Pt/KL katalizatorga nisbatan);

Benzol bo‘yicha S – benzol olish uchun sarflangan n-geksanning reaksiyaga kirishgan n-geksan umumiy miqdoriga nisbati, %;

TOF – Pt atomining birlik yuzada daqiqadagi olingan mahsulot molekulasi miqdori;

C_5 - siklizatsiyasi – metilsiklopentan, 2-metilpentan; 3-metilpentan yig‘indisi;

TCl – “terminal kreking” indeksi, nol n-geksan konversiyasi uchun ekstrapolyatsiya qilingan C_5/C_4 molyar nisbati.

1-jadval

420°C haroratda Pt katalizatorlarida n-geksan siklizatsiya jarayonining ko‘rsatkichlari

Katalizator	Pt/KL	Pt/KY	Pt/NaY	Pt/KAl_2O_3	Pt/SiO_2
Faollik	100	18	16	5	3
S benzol bo‘yicha	0.57	0.32	0.32	0.25	0.18
TOF:					
-Benzol	1.44	0.141	0.155	0.051	0.032
-C_5- siklizatsiya	0.70	0.21	0.27	0.12	0.084
TCI	1.8	3.1	1.5	1.7	1.0

Ilmiy tadqoqot ishlarida n-geksanning degidrotsikllanishida ion almashinuvi va 1% Pt/SiO_2 tomonidan tayyorlangan 0,6% Pt/KL tizimining katalitik xususiyatlarini solishtirdi. Pt/KL katalizatori Pt/SiO_2 tizimiga nisbatan n-geksanni benzolga aylantirish jarayonida yuqori faollik va selektivlikni ko‘rsatdi. Ushbu ishda platina zarrachalarining o'lchamlari to'g'risidagi ma’lumotlar berilmagan, ammo Pt/KL namunalari tarkibida platina ikki mintada - kanallarda va tashqi katalitik sirtdagi kanallardan tashqarida taqsimlangan deb taxmin qilinadi. Pt/SiO_2 katalizatori ishtirokida C_5 ga nisbatan ko‘proq C_4 mahsulotlari, Pt/KL tizimi ishtirokida esa asosan Cl va C_5 uglevodorodlar hosil bo‘ladi, kam miqdorda esa C_2-C_4 mahsulotlari olinishi aniqlangan.

Reaksiya sharoitida degidrirlashning platina katalizatorlarini dezaktivatsiyalash asosiy sababi koksning cho‘kishidir. Platinaning uglevodorod muhiti bilan kontakti metall sirtini va tashuvchi teshiklarini koks bilan to‘sib qo‘yishdan tashqari, uning kristallanishi yoki alyuminiy oksidi bilan shpinel hosil bo‘lishi tufayli metall yuzasining pasayishiga olib keladi [5-10].

Karbonlanish natijasida n-geksanning gidrogenoliz, izomerizatsiyasi va degidrotsikllanishi va siklogeksenning degidrirlanishi o‘zgaradi. Katalizatorning koks bilan zaharlanishining intensivligi faqat uning kontsentratsiyasi bilan belgilanmaydi va koks hosil bo‘lish shartlariga va katalitik reaksiyaning tabiatiga qarab sezilarli darajada farq qilishi

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

mumkin. Koks zaharliligining oʻzgarishi sabablari quyidagilar boʻlishi mumkin: a) koks qatlamlari tuzilishidagi farqlar (xususan, koksning tartibli va tartibsiz qatlamlarining taʼsiri sezilarli darajada farq qilishi mumkin; b) koks hosil boʻlish shartlari oʻzgarganda metall va tashuvchi oʻrtasida koks miqdoriy taqsimotining oʻzgarishi; v) berilgan reaksiyani katalizlovchi metall markazlarining tan-lab zaharlanishi (deyteriy almashinuvi, degidrir-lanish, gidrogenoliz [7]).

Zamonaviy polimetall katalizatorlarning eng muhim xususiyati koks hosil boʻlish sharoitida ularning barqarorligini oshirishdir. Oʻxshash kata-lizatorlarning koksga chidamliligining sabablari kuchli kislota markazlarining promotorlari tomoni-dan zaharlanishi (qalay kiritilishi bilan), oraliq mahsulotlarning (reniy) koks moddalari toʻyingan-ligi yoki uglerod qatlamlarini gidrirlanish natijasida koks cho'kish intensivligining pasayishi hisob-lanadi.

Shu bilan birga, soʻnggi yillarda rux, galliy va germaniy kabi kichik guruhlari elementlari bilan promotorlangan degidrirlash katalizatorlarida koks-ning umumiy kontsentratsiyasini kamaytirmasdan, platina karbonizatsiyasining keskin cheklanishini koʻrsatadigan maʼlumotlar olindi va benzol xemo-sorbsiyasi [8] ning IQ spektroskopiyasi maʼlumot-lariga koʻra, reaktivlarning platinadagi adsorbsiya-sining zaiflashishi bilan bogʻliq boʻlgan bunday koks himoya taʼsiri koksning faol metall yuzasidan tashqarida toʻplanishi natijasida mahsuldorlik kuza-tiladi.

Reniy-oltingugurt tizimi koksni shunday hi-moya qiluvchi xususiyatlariga ega, bu reniy sulfid-larining yuqori barqarorligi bilan izohlanadi. Reniy-ning promotorlash taʼsirining platina katalizator-larida oltingugurt mavjudligiga bogʻliq.

Bimetall alyuminiy-platina degidrirlash kata-lizatorlarining yuqori samaradorligini hatto kata-lizatorning ogʻirligi boʻyicha 10% dan ortiq koks bilan ham saqlanishini tushuntirishga imkon beradi.

Neftkimyo sanoatidan aromatik uglevodorod-lar olishning asosiy manbalaridan biri neft fraksiyalaridir. Ilmiy tadqiqot izlanishlari sintetik nafta asosida aromatik uglevodorodlar sintezini amalga oshirishdan iborat [9].

Sintetik nafta tarkibini asosan parafin uglevo-dorodlar tashkil etadi. Sintetik nafta tarkibidagi uglevodorodlar va ularning miqdoriy massa ulushi xromotografik tahlili 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

Sintetik nafta tarkibidagi uglevodorodlarning miqdoriy massa ulushi

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
3	0,0019	-	-
4	2,3921	0,0063	-
5	13,8227	2,2181	0,0089
6	15,3571	2,6081	-
7	15,3702	3,0958	-
8	14,4928	2,2922	-
9	9,2066	4,1002	0,7729
10	-	4,7743	-
11	0,5046	0,2751	-
12	0,9086	4,8976	-
13	0,5916	-	-
14	1,3344	0,2726	-

Xaromotogrfik tahlil natijalaridan koʻrishimiz mumkinki, sintetik nafta tarkibida n-pentan, n-geksan, n-geptan, n-oktan, n-nonan uglevodorodlari eng yuqori massaviy ulushni tashkil etadi 10].

Olib borilgan izlanishlarga koʻra, n-pentandan n-oktangacha uglevodorodlar degidrosiklizasiya ja-rayoni bir xil sharoit va katalizatorda amalga oshirilishi, sintetik nafta tarkibidan qaynash harorati farqi bilan ajratish olingan n-oktangacha boʻlgan uglevodorodlardan monosiklik aromatik uglevodo-rodlar olish natijalariga erishildi.

Natijalar. Olingan namunalar xromorografik tahlili orqali uglevodorod tarkibi namunalar asosida oʻrganildi (3-, 4-jadvallar).

1. Oʻzbekiston GTL naftasini (yuqorida koʻr-satilgan tarkibdagi) 200 ml hajmda 50 smli deflegmator va suvli sovitgich bilan jihozlangan Vyurs kolbasiga solib, suvli vannada 80-90^{o}C qizdirildi. Deflegmator yuqori qismi 50-55^{o}C haroratda haydab olindi. Haydab olingan suyuqlik umumiy hajmga nisbatan 25% ni, yaʼni 50 ml tashkil etdi.

2. Birinchi tajribadan qolgan naftani suvli vanna haroratini 100-105^{o}C ga oshirib, deflegmator yuqosi haroratni 70^{o}C da ikkinchi naʻmuna olindi. Haydab olingan suyuqlik umumiy hajmga nisbatan 40% ni, yaʻni 60 ml tashkil etdi.

3. Ikki xil haroratda haydab olingandan keyin kolbada qolgan qoldiq 80 ml ni tashkil etdi.

Ikkinchi namuna 67-70^{o}C haydab olingan namunadagi uglevodorodlar miqdori.

Nafta tarkibida ajratib olingan (1) va (2) namunalar tarkibida n-C_5-C_8 parafin uglevodorodlar

miqdor ulushi ko‘pligini ko‘rsatdi. Aromatik uglevodorodlar sintezini, degidrosiklizasiya tajribalarini amalga oshirishda shu ikki na’munadan foydalanildi.

3-jadval

50-55ºC da haydab olingan namuna tarkibidagi uglevodorodlar miqdori (mass.ulush, %)

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
4	7.3024	0.0507	-
5	50.1284	8.3658	0.0231
6	22.2129	4.9980	
7	2.9713	1.1049	-
8	0.3238	0.1190	-

4-jadval

67-70ºC da haydab olingan namuna tarkibidagi uglevodorodlar miqdori (mass.ulush, %)

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
4	3.4469	0.0240	-
5	45.3701	6.5498	0.029
6	31.8108	7.0306	
7	3.4788	1.4187	-
8	0.3068	0.1305	-

Muhokama. Birinchi (1) va ikkinchi (2) na‘munalarni sikllash reaksiyalarini o‘tkasish:

Birinchi namuna nafta 30ml, katalizator sifatida 5 gr Cr_2O_7 hamda 15 gr AlNiMo+bentonit katanizatorlari olindi. Reaktorga oqim yo‘nalishi bo‘ylab birinchi Cr_2O_7, keyin AlNiMo+bentonit solindi.

Tajriba qurulmasi termometr va manometr bilan jihozlangan reaktorda amalga oshirildi.

Bizning tadqiqotimiz shuni ko‘rsatdiki, n-pentan haqiqatan ham o‘zining barcha o‘rganilgan gomologlari kabi sikllanmadi, n-geksan esa n-oktan kabi sikllanadi. Shunday qilib, 350°C va fazoviy tezlik 0,2 soat^{-1} bo‘lganda, yangi tayyorlangan katalizatorda n-pentan o‘zgarishsiz qoldi, n-geksan n-oktan esa 3,5-4,5% aromatik uglevodorodlarga aylandi.

Xulosa. Sintetik nafta na’munalari (1), (2)ning aromatik uglevodorodlarga aylanishi va sintezi uchun yangi katalitik tizimlar ishlab chiqilgan. Cr_2O_7 katalizatori AlNiMo+bentonit katalizatori bilan qo‘llanilganda na‘munalarning aromatik uglevodorodlarga birinchi bochqichdayoq o‘tishi isbotlandi. Ushbu katalizatorlardan birgalikda foydalani n- geksan, n- geptan, n-oktan massa ulushi yuqori bo‘lgan nafta uglevodorodlar aralashmasidan monoaromatik uglevodorodlarni yuqori unum bilan hosil bo‘lishi hamda ushbu sintez uchun yuqori selektivlikni namoyon etdi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов, М.: Мир, 1988-265. с.
2. Серебряков Б. Р., Пласкунов Т. К., Аншелес В. Р., Далин М. А. Высшие олефины. Производство и применение/Под ред. М. А. Далина. Л.: Химия, 1984. 264 с.
3. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Трувер В. Ш,, Боруцкий П. Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. 50 с.
4. Пат. 4191846 США//РЖХим. 1980. 22П231.
5. Tauster S.J., Steger J.J. // J. Catal.. 1990. V. 125. P. 387.
6. Somorjai G. A. Chemistry in Two Dimensions. Ithaca — L.: Cornell Univ. Press, 1981. 515 p.
7. Bursian N. R., Zharkov B. B., Kogan S. B. Intern. Congress Catal. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1984. V. 2. P. 481.
8. Gulnora Djuraeva, Javoxir Toshqobilov. Research of the process of aromatization of paraffin fractions from synthetic oil. Samarkand. 313/4 01.05. 2024.
9. Gulnora Djuraeva, Javoxir Toshqobilov. Sintetik nafta asosidagi aromatic uglevodorodlar sintezida katalizatorlar sellektivligi. Toshkent 633/197 11.10.2024.
10. Javoxir Toshqobilov, Gulnora Djuraeva. Parafin uglevodorodlarning tanlangan katalizator asosida sikllanish xususiyarlari. Buxoro. 865/315 16.10.2024.